



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **130949**

(13) **C2**

(51) МПК

C01B 3/38 (2026.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C01B 13/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2022 03607	(72) Винахідник(и):	Т'ярнехов Еміль Андреас (SE), Хан Пет А. (DK)
(22) Дата подання заявки:	24.02.2021	(73) Володілець (володільці):	ТОПСЬОЕ А/С, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	25.06.2026	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	РА 2020 00259	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2019/020515 A1, 31.01.2019 WO 2019/020519 A1, 31.01.2019 US 2017002281 A1, 05.01.2017
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	28.02.2020		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	01.03.2023, Бюл.№ 9		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	24.06.2026, Бюл.№ 25		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2021/054520, 24.02.2021		

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СИНТЕЗ-ГАЗУ

(57) Реферат:

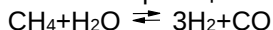
Спосіб отримання синтез-газу, за яким паралельно поєднуються електроліз води, трубчастий паровий риформінг та автотермічний риформінг вуглеводневої сировини.

UA 130949 C2

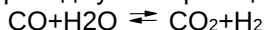
Дана заявка стосується отримання синтез-газу. Зокрема, винахід поєднує електроліз води, трубчастий паровий риформінг та автотермічний риформінг паралельно і, за бажанням додатково, теплообмінний риформінг вуглеводневої сировини при отриманні синтез-газу, що містить водень та оксиди вуглецю.

5 Отримання синтез-газу, наприклад, для синтезу метанолу, зазвичай здійснюється шляхом парового риформінгу вуглеводнів.

Основною реакцією парового риформінгу є (наведено для метану):



10 Подібні реакції відбуваються і з іншими вуглеводнями. Паровий риформінг зазвичай супроводжується реакцією перетворення водяного газу:



15 Паровий риформінг зазвичай здійснюється за допомогою комбінації трубчастого риформінгу (його також називають паровим метановим риформінгом, SMR) та автотермічного риформінгу (ATR), також відомих як первинний та вторинний риформінг або двостадійний риформінг. Крім того, окремий SMR або ATR також можна використовувати для отримання синтез-газу.

Основними елементами реактора ATR є пальник, камера згоряння та шар каталізатора, що містяться в корпусі з вогнетривкою футерованою оболонкою. У реакторі ATR часткове окислення або спалювання вуглеводневої сировини із субстехіометричними кількостями кисню супроводжується паровим риформінгом потоку вуглеводневої сировини, частково спаленої в 20 нерухомому шарі каталізатора парового риформінгу. Через високу температуру паровий риформінг певною мірою також відбувається в камері згоряння.

25 При двостадійному риформінгу паровий метановий риформер (SMR) має бути великим та для здійснення ендотермічної реакції парового риформінгу потрібна значна кількість тепла. Тому бажано, щоб розмір і потужність парового риформера можна було зменшити. Крім того, ATR у концепції двостадійного риформінгу потребує кисню. Сьогодні це зазвичай генерується в кріогенній повітророзподільній установці (ASU). Розміри та вартість такої ASU великі. Якби кисень можна було генерувати іншими способами, це було б доцільно.

При SMR утворюється більше водню, ніж потрібно для відповідного складу синтез-газу метанолу, тоді як при ATR водень утворюється в меншій кількості.

30 Ми виявили, що при поєднанні трубчастого парового риформінгу та автотермічного риформінгу паралельно з електролізом води та/або пари, кисень від електролізу можна використовувати в ATR, а дорога ASU при отриманні синтез-газу стає зайвим.

Водночас, водень, отриманий в результаті електролізу, є частиною водню, необхідного для виробництва метанолу, що дозволяє додавати до процесу додатковий діоксид вуглецю, як і 35 раніше отримуючи в результаті модуль, необхідний для синтезу метанолу.

Таким чином, цей винахід передбачає спосіб отримання синтез-газу, що включає наступні стадії:

(a) забезпечення вуглеводневою сировиною;

40 (b) отримання окремого потоку, який містить водень, та окремого потоку, який містить кисень, шляхом електролізу води та/або пари;

(c) паровий риформінг першої частини вуглеводневої сировини зі стадії (a) в трубчастому паровому риформері з отриманням газу з трубчастого парового риформера, що містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю;

45 (d) автотермічний риформінг другої частини вуглеводневої сировини в автотермічному риформері з, щонайменше, частиною кисневмісного потоку, отриманого на стадії (b), в потік газу з автотермічного риформінгу, що містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю;

(e) об'єднання газу з парового риформінгу, отриманого на стадії (c) з газом з автотермічного риформінгу, отриманого на стадії (d);

50 (f) додавання принаймні частини окремого потоку, що містить водень, зі стадії (b) до вуглеводневої сировини зі стадії (a) та/або до газового потоку з парового риформінгу зі стадії (c) та/або до газового потоку з автотермічного риформінгу зі стадії (d) та/або до об'єднаного газового потоку з парового риформінгу та газового потоку з автотермічного риформінгу зі стадії (e); та

(g) відведення синтез-газу.

55 Під час трубчастого парового риформінгу CO_2 утворюється в димових газах пальників в процесі трубчастого парового риформінгу. В одному варіанті здійснення винаходу CO_2 у димовому газі відновлюється та подається в процес трубчастого парового риформінгу.

Таким чином, це вигідно зменшує вуглецевий слід способу за винаходом, коли доданий CO_2 використовується у виробництві метанолу.

60 Для подальшої мінімізації викидів CO_2 частина вихідної сировини може піддаватися

теплообмінному риформінгу в теплообмінному риформері, розташованому нижче за потоком від трубчастого парового риформера, та/або газ, підданий трубчастому паровому риформінгу, може бути додатково підданий теплообмінному риформінгу для зменшення витрати палива.

Електроліз може здійснюватися різними способами, відомими в даній галузі техніки, такими як електроліз на основі твердих оксидів або електроліз лужними елементами або полімерними елементами (PEM).

Коли електроенергія для електролізу виробляється (принаймні частково) із екологічно чистих джерел, викиди CO₂ на одиницю продукту, виробленого за даним способом, зменшуються.

Переважно, електроліз води та/або пари живиться виключно відновлюваною енергією.

Як уже згадувалося вище, весь кисень з установки електролізу додається в автотермічний риформер на стадії (d), і ASU для отримання кисню шляхом поділу повітря не використовується.

Спосіб згідно з винаходом переважно використовують для отримання синтез-газу метанолу.

Метанол синтез-газ переважно має склад, що відповідає так званому модулю ($M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$) 1,90-2,20 або більш переважно трохи вище 2 (наприклад, 2,00-2,10).

Таким чином, коли спосіб відповідно до винаходу використовується для отримання синтез-газу метанолу, кількість водню, що додається до вихідної сировини вище за потоком від SMR або ATR, або до реформованого газу нижче за потоком від стадії (e), може бути відрегульована таким чином, щоб при змішуванні водню з синтез-газом, отриманим на стадіях риформінгу, і, необов'язково, додаванням CO₂, вилученого з трубчастого парового риформера, досягалося бажане значення M від 1,90 до 2,20 або переважно від 2,00 до 2,10.

Як правило, вуглеводнева сировина, придатна для використання в різних варіантах здійснення винаходу, включає природний газ, метан, LPG, нафту чи їх суміші, або чисті, або піддані попередньому риформінгу та/або десульфуровані.

Спосіб відповідно до винаходу також може бути використаний для отримання синтез-газу для інших застосувань, для яких бажано збільшити концентрацію водню в вихідному газі, та, для яких водень і кисень переважно отримують шляхом електролізу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30

1. Спосіб отримання синтез-газу, що включає стадії:

(a) забезпечення вуглеводневою сировиною;

(b) отримання окремого потоку, який містить водень, та окремого потоку, який містить кисень, шляхом електролізу води та/або пари;

35 (c) паровий риформінг першої частини вуглеводневої сировини зі стадії (a) в трубчастому паровому риформері з отриманням газу з трубчастого парового риформінгу, що містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю;

40 (d) автотермічний риформінг другої частини вуглеводневої сировини в автотермічному риформері зі щонайменше частиною кисневмісного потоку, отриманого на стадії (b), в потік автотермічно реформованого газу, що містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю;

(e) об'єднання газу з парового риформінгу, отриманого на стадії (c), з газом з автотермічного риформінгу, отриманого на стадії (d);

45 (f) додавання щонайменше частини окремого потоку, що містить водень, зі стадії (b) до вуглеводневої сировини зі стадії (a) та/або до газового потоку з парового риформінгу зі стадії (c), та/або до газового потоку з автотермічного риформінгу зі стадії (d), та/або до об'єднаного газового потоку з парового риформінгу та газового потоку з автотермічного риформінгу зі стадії (e); та

(g) відведення синтез-газу.

50 2. Спосіб за п. 1, за яким діоксид вуглецю в димовому газі вилучають з парового трубчастого риформінгу та додають до парового риформінгу на стадії (c).

3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому електроліз води та/або пари на стадії (b) здійснюють за допомогою відновлюваної енергії.

55 4. Спосіб за будь-яким одним із пп. 1-3, за яким потік водню додають до об'єднаного газового потоку, підданого трубчастому паровому риформінгу та автотермічному риформінгу, в кількості від 1,9 до 2,2, що забезпечує модуль $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ у синтез-газі, відведеному на стадії (g).

5. Спосіб за будь-яким одним із пп. 1-4, за яким модуль $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ у синтез-газі,

відведеному на стадії (g), знаходиться в діапазоні від 2 до 2,1.

6. Спосіб за будь-яким одним із пп. 1-5, який включає наступну стадію теплообмінного риформінгу частини вуглеводневої сировини зі стадії (a) та/або газу з трубчастого парового риформінгу зі стадії (c).

5 7. Спосіб за будь-яким одним із пп. 1-6, за яким вуглеводнева сировина містить природний газ, метан, скраплений природний газ (СПГ), нафту або їх суміші, або їх піддану попередньому риформінгу та/або десульфуровану форму.

8. Спосіб за будь-яким одним із пп. 1-7, за яким синтез-газ, відведений на стадії (g), на додатковій стадії перетворюють на продукт метанолу.

10